

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU (11) **2 469 968** (13) C1

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(51) МПК
C04B 7/42 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: не действует (последнее изменение статуса: 18.06.2018)
Пошлина: учтена за 4 год с 09.06.2014 по 08.06.2015

(21)(22) Заявка: **2011123193/03**, 08.06.2011(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.06.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **08.06.2011**(45) Опубликовано: **20.12.2012** Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **Сычёва Л.И. Получение и свойства сульфатсодержащих цементов на основе низкоалюминатных сырьевых материалов. - Цемент и его применение, 2009, №6, с.117-120. RU 2125542 C1, 27.01.1999. RU 2135424 C1, 27.08.1999. RU 2373263 C1, 20.11.2009. EP 157815 B1, 02.01.2008. FR 2873366 A, 27.01.2006. JP 2000007392 A, 11.02.2000. EP 1146020 A, 17.10.2001.**

Адрес для переписки:

**620137, г.Екатеринбург, ул. Студенческая,
16, ВНИИМТ, патентный отдел, В.А.
Щербининой**

(72) Автор(ы):

**Михеенков Михаил Аркадьевич (RU),
Черный Максим Львович (RU),
Машкин Антон Евгеньевич (RU),
Пастухов Антон Михайлович (RU),
Кириллов Евгений Владимирович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Общество с ограниченной
ответственностью "УралЭкоМет" (RU)**

(54) СЫРЬЕВАЯ СМЕСЬ ДЛЯ СИНТЕЗА СУЛЬФАТИРОВАННОГО ЦЕМЕНТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к составу сырьевой смеси для синтеза сульфатированного цемента и может найти применение в промышленности строительных материалов. Технический результат - снижение энергоемкости, повышение прочности цемента. Сырьевая смесь для синтеза сульфатированного цемента, содержащая известняк, глинистый и сульфатный компоненты, в качестве сульфатного компонента содержит гидратный шлам, включающий, мас.% CaO 24,8-25,2, SiO₂ 0,38-0,43, Al₂O₃ 4,8-4,9, Fe₂O₃ 8,7-8,9, SO₃ 33,5-34,1, при следующем соотношении ингредиентов, мас.%: известняк 54,8-70,8, глинистый компонент 16,5-25,2, указанный гидратный шлам 4,0-28,7. 3 табл., 1 пр.

Изобретение относится к области производства цемента и может быть использовано в промышленности строительных материалов.

Известна сырьевая смесь для приготовления портландцемента, состоящая из известняка и глины (Тейлор, Х. Химия цемента / Х.Тейлор. Пер с англ. - М.: Мир, 1996. - 560 с) [1]. Для ускорения клинкерообразования цементов на основе известной сырьевой смеси используют природный гипс, положительное влияние которого на процессы клинкерообразования сводится к взаимодействию сульфата кальция с имеющимися в сырьевой смеси примесями Na_2O и K_2O . При этом образуются легкоплавкие и летучие сульфаты щелочных элементов, способствующие образованию маловязкой жидкой фазы при более низких температурах и превращению сульфата кальция в эффективный плавень, способствующий ускоренному образованию клинкерных минералов. Недостатком введения природного гипса в портландцемент при его синтезе является стабилизация свободной извести и белита, являющаяся причиной торможения или даже отсутствия образования алита в продуктах обжига.

Известна сырьевая смесь для синтеза сульфосиликатного цемента, содержащая глину, известняк и фосфогипс (Атакузиев, Т.А. Сульфоминеральные цементы на основе фосфогипса / Т.А.Атакузиев, Ф.М.Мирзоев. - Т.: Из-во «ФАН», 1979. - 152 с.) [2]. Синтезируемый на основе известной сырьевой смеси цемент относится к малоэнергоёмким, т.к. синтезируется при температуре до 1350°C . Данный цемент обладает повышенной сульфатостойкостью и скоростью твердения, но низкой прочностью, составляющей в среднем 20-30 МПа. Для повышения прочности получаемого цемента авторы использовали дорогие и дефицитные бокситы вместо глины, однако достичь существенного повышения прочности цемента им не удалось.

Известно применение низкоалюминатных сырьевых материалов для синтеза сульфосиликатного цемента (Сычева Л.И. Получение и свойства сульфатсодержащих цементов на основе низкоалюминатных сырьевых материалов / Л.И.Сычева, Д.В.Бакеев // Цемент и его применение, 2009. №6, с.117-120) [3]. Известная сырьевая смесь содержит известняк, фосфогипс, глину или золу уноса. За счет высокого содержания в клинкере цемента сульфат иона синтезируемый цемент является сульфатостойким и быстротвердеющим. Прочность цемента в 28 суточном возрасте при $\text{Sn}=1$ достигает 70 МПа. Используемая для приготовления данного цемента сырьевая смесь содержит в качестве сульфатирующего агента фосфогипс, который в своем составе содержит значительное количество фосфатов в растворимом состоянии. Фосфаты, попадая в клинкер цемента, являются причиной замедленного схватывания и набора прочности цемента. Кроме CaO и SO_3 в составе фосфогипса не содержится в достаточном количестве иных, полезных для синтеза цемента, оксидов. Имеет значение и то, что не во всех регионах имеются запасы фосфогипса, достаточные для производства цемента в промышленных масштабах.

Задача настоящего изобретения заключается в разработке сырьевой смеси для синтеза малоэнергоёмкого, высокопрочного и сульфатостойкого цемента. Для решения поставленной задачи сырьевая смесь содержит известняк, глинистый и сульфатный компоненты, при этом в качестве сульфатного компонента смесь содержит гидратный шлам, включающий, мас. % CaO - 24,8...25,2, SiO_2 - 0,38...0,43, Al_2O_3 - 4,8...4,9, Fe_2O_3 8,7...8,9, SO_3 - 33,5...34,1, при следующем соотношении ингредиентов, мас. %:

Известняк - 54,8-70,8;

Глинистый компонент - 16,5-25,2;

Гидратный шлам - 4,0-28,7.

Сущность заявленного изобретения заключается в вовлечении в производство цемента сульфатсодержащих отходов промышленного производства, в составе которых помимо сульфата содержатся иные, полезные для производства цемента, оксиды, в частности оксиды алюминия и железа, и совсем не содержится фосфатов, которые могут отрицательно влиять на сроки схватывания и твердения цемента. Полезные для технологии цемента оксиды Al_2O_3 и Fe_2O_3 учитываются при расчете сырьевой смеси и способствуют повышению прочности сульфатированных цементов на основе такой сырьевой смеси. Комплексное воздействие полезных оксидов и отсутствие фосфатов в сырьевой смеси позволяет получить цемент с высокими механическими свойствами и хорошей кинетикой твердения. При максимальном содержании в сырьевой смеси известняка и минимальном содержании гидратного шлама смесь шихтуется на получение в цементе минимального количества сульфатированных минералов, только сульфоалюмината кальция $\text{C}_4\text{A}_3\text{CS}$, при этом по содержанию сульфатов цемент удовлетворяет требованиям действующих нормативных документов, а модульные характеристики цемента составляют $\text{Kn}=1$. $\text{Sn}=0$. При минимальном содержании в сырьевой смеси известняка и максимальном

содержании гидратного шлама смесь шихтуется на получение в цементе максимального количества сульфатированных минералов, а модульные характеристики цемента составляют $K_n=1$, $C_n=1$. При этом цемент по содержанию сульфатов не отвечает требованиям действующих нормативных документов, но является высокопрочным, быстротвердеющим и сульфатостойким.

ПРИМЕР.

Для приготовления сульфатированного цемента использовались компоненты, химический состав которых приведен в табл.1.

Сырьевая смесь для приготовления цемента с модульными характеристиками: $K_n=1$, $C_n=1$ на основе гидратного шлама имела в своем составе, мас. %:

Известняк - 54,8;

Глина - 25,2;

Гидратный шлам - 28,7.

Сырьевая смесь для приготовления цемента с модульными характеристиками: $K_n=1$, $C_n=1$ на основе фосфогипса имела в своем составе, мас. %:

Известняк - 59,2;

Глина - 20,1;

Фосфогипс - 20,7.

Сырьевая смесь для приготовления цемента с модульными характеристиками: $K_n=1$, $C_n=0$ на основе гидратного шлама имела в своем составе, мас. %:

Известняк - 70,8;

Глина - 16,5;

Гидратный шлам - 4,0.

Сырьевая смесь для приготовления цемента с модульными характеристиками: $K_n=1$, $C_n=0$ на основе фосфогипса имела в своем составе, мас. %:

Известняк - 71,4;

Глина - 25,6;

Фосфогипс - 3.

В качестве гидратного шлама использовались отходы (осадки) от реагентной очистки сточных вод. Сырьевые смеси для приготовления цементов гомогенизировались путем совместного помола, прессовались при усилии прессования 200 МПа и подвергались обжигу при температуре 1300°C. Полученный подобным образом клинкер измельчался до остатка на сите №008 не более 15% и у них определялись физико-механические свойства. Результаты определения физико-механических свойств цементов представлены в табл.2 и табл.3.

Результаты испытаний свидетельствуют, что цемент на основе гидратного шлама имеет меньшие сроки схватывания и ускоренный набор прочности, чем цемент на основе фосфогипса. Прочностные свойства цемента, синтезированного из сырьевой смеси с гидратным шламом выше, чем у цемента на основе фосфогипса, приблизительно на 10%.

Сырьевая смесь для синтеза сульфатированного цемента

| Таблица 1 | | | | | | | | |
|---|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------|-------|
| Химический состав сырьевой смеси и клинкера, мас. % | | | | | | | | |
| Компонент | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | SO ₃ | P ₂ O ₅ | $\Delta m_{\text{прк}}$ | Сумма |
| Известняк | 56,35 | 0,041 | 0,064 | 0,038 | 0,01 | 0,014 | 42,8 | 99,4 |
| Глина | 1,21 | 50,7 | 20,9 | 12,8 | 1,4 | 0,17 | 12,5 | 99,68 |
| Гидратный шлам | 24,82 | 0,38 | 4,82 | 8,74 | 33,57 | 0 | 27,14 | 99,47 |
| Фосфогипс | 31,6 | 0,87 | 0,02 | 1,22 | 44,8 | 1,32 | 20,1 | 99,93 |
| Клинкер на основе гидратного шлама | 52,37 | 17,93 | 8,85 | 7,48 | 13,02 | 0,336 | 0 | 99,98 |
| Клинкер на основе фосфогипса | 52,99 | 19,66 | 7,65 | 4,91 | 14,29 | 0,488 | 0 | 99,98 |

Сырьевая смесь для синтеза сульфатированного цемента

| Таблица 2 | | | | | | | | | | |
|---|---------------------|------|---------------------|-----------------------|---------|-------|------------------------|------|-----|-----|
| Результаты испытаний портландцемента* | | | | | | | | | | |
| Тип клинкера | Вещественный состав | | SO ₃ , % | S, м ² /кг | R008, % | НГ, % | Сроки схватывания, ч-м | | В/Ц | РК |
| | клинкер | гипс | | | | | нач. | кон. | | |
| На основе гидратного шлама с Кн=1, Сн=0 | 96,0 | 4,0 | 3,8 | 349 | 9,6 | 28,3 | 2-35 | 4-45 | 0,4 | 115 |
| На основе фосфогипса с Кн=1, Сн=0 | 96,0 | 4,0 | 3,8 | 342 | 12,5 | 26,2 | 6-25 | 7-45 | 0,4 | 115 |
| На основе | 100 | 0 | 13,0 | 348 | 5,6 | 31,9 | 2-15 | 3-45 | 0,4 | 116 |

| | | | | | | | | | | |
|---|-----|---|------|-----|-----|------|------|------|-----|-----|
| гидратного шлама с Кн=1, Сн=1 | | | | | | | | | | |
| На основе фосфогипса с Кн=1, Сн=1 | 100 | 0 | 14,3 | 336 | 8,9 | 32,3 | 4,25 | 7-40 | 0,4 | 114 |

* S - удельная поверхность; R008 - остаток на сите №008; В/Ц - водоцементное соотношение; НГ - нормальная густота; РК - расплыв конуса

| Таблица 3 | | | | |
|--|--|------|------|------|
| Результаты испытаний цемента | | | | |
| Тип клинкера | Предел прочности при сжатии, МПа, через, суток | | | |
| | 2 | 7 | 14 | 28 |
| На основе гидратного шлама с Кн=1, Сн=0 | 21,8 | 31,1 | 42,5 | 48,2 |
| На основе фосфогипса с Кн=1, Сн=0 | 19,4 | 27,8 | 38,5 | 43,3 |
| На основе гидратного шлама | 23,5 | 34,5 | 45,3 | 49,9 |
| На основе фосфогипса | 20,6 | 28,1 | 39,4 | 44,2 |

Формула изобретения

Сырьевая смесь для синтеза сульфатированного цемента, содержащая известняк, глинистый и сульфатный компоненты, отличающаяся тем, что в качестве сульфатного компонента смесь содержит гидратный шлам, включающий, мас. %: CaO 24,8-25,2, SiO₂ 0,38-0,43, Al₂O₃ 4,8-4,9, Fe₂O₃ 8,7-8,9, SO₃ 33,5-34,1, при следующем соотношении ингредиентов, мас. %:

| | |
|---------------------|-----------|
| Известняк | 54,8-70,8 |
| Глинистый компонент | 16,5-25,2 |
| Гидратный шлам | 4,0-28,7 |

ИЗВЕЩЕНИЯ

РС4А Государственная регистрация договора об отчуждении исключительного права

Дата и номер государственной регистрации договора: **10.09.2014 РД0156716**

(73) Патентообладатель(и):

**Общество с ограниченной ответственностью "Новая Металлургия" (RU),
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина" (RU)**

Приобретатель исключительного права:

**Общество с ограниченной ответственностью "Новая Металлургия" (RU), Федеральное
государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального
образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина" (RU)**

Лицо(а), передающее(ие) исключительное право:

Общество с ограниченной ответственностью "УралЭкоМет" (RU)

Адрес для переписки:

**620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ФГАОУ ВПО "УрФУ имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина", Центр интеллектуальной собственности, Герасимовой С.А.**

Дата внесения записи в Государственный реестр: **10.09.2014**

Дата публикации: [27.09.2014](#)

**ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок
пошлины за поддержание патента в силе**

Дата прекращения действия патента: **09.06.2015**

Дата публикации: [20.02.2016](#)

